

## PHOTOMASK AND ITS MANUFACTURE

Publicatieinummer: JP10003162  
Publicatiedatum: 1998-01-06  
Uitvinder: SHIODA ATSUSHI  
Aanvrager: NEC CORP  
Publicatie: JP10003162  
Aanvraagnummer: JP19960156675 19960618  
Prioriteitsnummer:  
IPC Classificatie: G03F1/08; G03F1/14; H01L21/027  
EOB Classificatie:  
Equivalenten: JP2924791B2

---

### Uittreksel

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the transmittance of a halftone phase shift film and the controllability of phase difference, to enable formation of good minute patterns, and to enhance the durability, by forming a protective film chemically stable to ozone generated during exposure, on the surface of the phase shift film.

**SOLUTION:** The semitransparent halftone phase shift film 20 composed of CrN or the like is formed by sputtering on a glass substrate of quartz, and a photoresist 40 is formed by coating this film 20 by patternwise exposing it with electron beams to form a resist pattern 41. Then, the lower film 20 is dry-or wet-etched by using the resist pattern 41 as a mask, and further, the pattern 41 is peeled by oxygen ashing or the like, and then, the chemically stable protective film SiO<sub>2</sub> 50 high in transmittance in the ultraviolet vacuum region is formed by sputtering or the like.

---

Gegevens geleverd door **esp@cenet** - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3162

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	1/08		G 0 3 F	1/08 A
	1/14			1/14 E
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30 5 0 2 P
				5 2 8

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-156675

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月18日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 潮田 淳

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

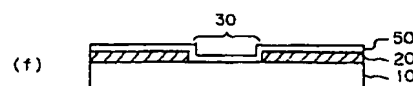
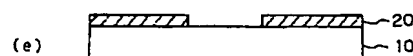
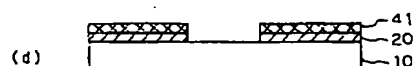
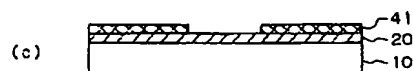
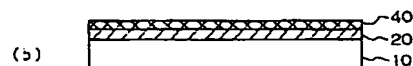
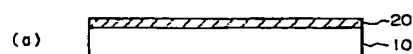
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 フォトマスク及びフォトマスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な微細パターンの形成が可能であり且つ耐久性の向上したフォトマスク、及び、透過率および位相差の制御性が向上した該フォトマスクの製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な単層あるいは多層構造の位相シフト膜を有するフォトマスクであって、該位相シフト膜の表面に、露光中に発生するオゾンに対して化学的に安定な保護膜を有するフォトマスク。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な単層あるいは多層構造の位相シフト膜を有するフォトマスクであって、少なくとも該位相シフト膜の表面に、露光中に発生するオゾンに対して化学的に安定な保護膜を有することを特徴とするフォトマスク。

【請求項 2】 化学的に安定な保護膜が紫外真空領域において高い透過率を有する膜である請求項 1 記載のフォトマスク。

【請求項 3】 透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な単層あるいは多層構造の位相シフト膜を形成する工程と、少なくとも該位相シフト膜の表面に保護膜を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項 4】 透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な多層構造の位相シフト膜を有するフォトマスクであって、該位相シフト膜の少なくとも露光光入射側の層が、露光中に発生するオゾンに対して化学的に安定な薄膜層であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 5】 化学的に安定な薄膜層が透過率調整用薄膜層である請求項 4 記載のフォトマスク。

【請求項 6】 化学的に安定な薄膜層が Cr を含有する透過率調整用薄膜層である請求項 4 記載のフォトマスク。

【請求項 7】 透明基板側に化学的に不安定な膜を形成する工程と、露光光入射側に化学的に安定な膜を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項 4、5 又は 6 記載のフォトマスクの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路の製造工程で回路パターンの転写に利用されるフォトマスク及び該フォトマスクの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 半導体装置の製造においては、石英ガラス基板上にクロム (Cr) 等の遮光膜でパターンニングされたフォトマスクを用いて、ウエハー上に塗布されたフォトレジストに縮小投影露光を行い、レジストパターンを形成している。ここで用いられるフォトマスクは、完全な遮光部と透過部を有したマスクが一般に用いられている。

【0003】 しかし、露光に用いる光源の波長と同等以下の設計寸法が要求される近年の大規模集積回路 (LSI) の製造においては、結像コントラストの低下により転写パターンが正確に得られない。そこで、隣り合う開口の片側一方に、光の位相を反転させる位相シフト膜を形成し、隣り合う開口を透過した光が回折して干渉し合う際に境界部の光強度を零とし、隣り合う転写パターン

を分離解像できるようにした位相シフト技術が提案されている (例えば、特開昭 58-173744 号公報、特公昭 62-50811 号公報)。

【0004】 位相シフト技術で最も注目されているものとして、ホールパターンに効果の大きいハーフトーン位相シフトマスクがあり、特開平 4-136854 号公報などに開示されている。このハーフトーン位相シフトマスクは、通常用いられるフォトマスクの遮光部に、遮光膜に代えてレジストが感光しない程度の半透明膜を設けたものであり、この半透明膜を透過した光の位相が開口部からの透過光の位相に対して反転するような厚さに形成されている。この半透明膜を透過した光と開口部を透過した光の位相が反転していることから、境界部の光強度が零に近くなり、これによりフォトレジスト上に形成される光学像のコントラストが高くなり、良好なホールパターンの形成が可能になる。

【0005】 図 5 に、従来の単層型ハーフトーン位相シフトマスクの断面図を示す。このハーフトーン位相シフトマスクは、石英などのガラス基板 (10) の表面に半透明膜としてパターンニングされた半透明なハーフトーン位相シフト膜 (20) を有している。この半透明膜はこのような単層構造が理想であるが、クロム (Cr) と二酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 等からなる 2 層構造、さらには 3 層構造のものが用いられることもある。ここでは従来用いられている通常のフォトマスクと同様な、単層構造のハーフトーン位相シフト膜を示している。

【0006】 図 6 に、多層型のハーフトーン位相シフトマスクの断面図を示す。このような多層構造は、主にハーフトーン位相シフト膜の透過率制御の観点から用いられている。この多層型のハーフトーン位相シフトマスクは、石英などのガラス基板 (10) の表面に主として透過率制御用のハーフトーン薄膜 (61) を薄く成膜し、その上層に主として位相制御用の位相シフト膜 (62) を形成している。尚、この積層の順序は問わない。このように透過率制御用ハーフトーン薄膜と位相制御用ハーフトーン位相シフト膜の二者によって総透過率および総位相差が制御され、プロセスは若干複雑となるものの、透過率と位相差の制御性は単層構造の場合と比べて良好である。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】 上記のハーフトーン位相シフトマスクは、i 線や g 線に比べてよりデバイスの微細化が可能な KrF エキシマレーザ (波長 248 nm) あるいは ArF エキシマレーザ (波長 193 nm) を光源とする露光装置において特にその効果を発揮する。

【0008】 しかしながら、エキシマレーザ光は大気中の酸素を分解してオゾン (O<sub>3</sub>) を発生させることが知られている。このオゾンは非常に酸化作用が強いため、化学的・組成的に不安定なハーフトーン位相シフト膜

は、その膜質が変質してしまう。これは特に、酸素に吸収されてオゾンが発生する波長領域に発振線を有する ArF エキシマレーザにおいて顕著であり大きな問題となっている。

【0009】発生したオゾンと反応することによって、ハーフトーン位相シフト膜は、最も重要な因子である透過率や屈折率が変動する。透過率はハーフトーン位相シフト膜を透過した光の量であるが、この透過率が大きくなりレジストの感度以上になると、レジストが感光してしまい、デバイスとしては不必要なパターンが形成されてしまう。反対に透過率が低くなると、位相シフト膜としての効果が薄れ、ハーフトーン位相シフト膜の特徴である露光プロセスの焦点深度を向上させる効果が薄れて行く。同様に、屈折率が変動することは、すなわち位相差が変動する要因となり、位相シフト膜としての効果の低下や、ベストフォーカス位置の変動をもたらす。

【0010】このような観点から、エキシマレーザ露光下では、薄膜に予めエキシマレーザ光を照射して表面の変質を進行させ、その反応が完了して安定した状態で使用するという手法も用いられている。しかし、このような手法では薄膜の製造工程において、表面変質を見越した成膜が必要となり、透過率および位相差の高精度化には不向きであった。

【0011】また、ステッパ内を窒素置換してオゾンが発生させない構造とする手法も存在するが、現在の装置の気密性では完全に酸素を取り除くことはできない。また、安全性の問題なども新たに発生することになる。

【0012】そこで本発明の目的は、ハーフトーン位相シフト膜の透過率および位相差の制御性を向上させ、良好な微細パターンの形成が可能であり且つ耐久性の向上したフォトマスク、及び該フォトマスクの製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、本発明を完成した。

【0014】第1の発明は、透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な単層あるいは多層構造の位相シフト膜を有するフォトマスクであって、少なくとも該位相シフト膜の表面に、露光中に発生するオゾンに対して化学的に安定な保護膜を有することを特徴とするフォトマスクに関する。

【0015】第2の発明は、化学的に安定な保護膜が紫外真空領域において高い透過率を有する膜である第1の発明のフォトマスクに関する。

【0016】第3の発明は、透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な単層あるいは多層構造の位相シフト膜を形成する工程と、少なくとも該位相シフト膜の表面に保護膜を形成する工程とを含むことを特徴とする第1又は第2の発明のフォトマスクの製造

方法に関する。

【0017】第4の発明は、透明基板上に、エキシマ露光光源からの発振光に対して半透明な多層構造の位相シフト膜を有するフォトマスクであって、該位相シフト膜の少なくとも露光光入射側の層が、露光中に発生するオゾンに対して化学的に安定な薄膜層であることを特徴とするフォトマスクに関する。

【0018】第5の発明は、化学的に安定な薄膜層が透過率調整用薄膜層である第4発明のフォトマスクに関する。

【0019】第6の発明は、化学的に安定な薄膜層がCrを含有する透過率調整用薄膜層である第4の発明のフォトマスクに関する。

【0020】第7の発明は、透明基板側に化学的に不安定な膜を形成する工程と、露光光入射側に化学的に安定な膜を形成する工程とを含むことを特徴とする第4、第5又は第6の発明のフォトマスクの製造方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を挙げて詳細に説明する。

【0022】実施形態1

図1に、本発明の一実施形態であるフォトマスクの製造方法の工程図を示す。まず、石英などからなるガラス基板(10)上に、CrN等からなる半透明なハーフトーン位相シフト膜(20)を、スパッタにより例えば厚さ100nmに成膜する(図1(a))。成膜は、スパッタの他に、CVD、メッキ法、塗布法などによって行うことができる。次に、その上層に電子線露光用フォトレジスト(40)を塗布する(図1(b))。続いてこのフォトレジストをパターンニングし、レジストパターン(41)を形成する(図1(c))。このレジストパターンをマスクとして下層の半透明なハーフトーン位相シフト膜をドライエッチング又はウェットエッチングにより食刻する(図1(d))。最後に、レジストパターン(41)を酸素によるアッシング等により剥離する(図1(e))。

【0023】ここまでは通常用いられているハーフトーン位相シフトマスクの製造工程であるが、本発明ではこのマスク上に、スパッタ等によって、紫外真空領域において高い透過率を有する化学的に安定な保護膜SiO<sub>2</sub>(50)を例えば厚さ10nmに形成する(図1(f))。成膜は、スパッタの他に、CVD、メッキ法、塗布法などによって行うことができる。この保護膜としては、SiO<sub>2</sub>の他に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiN<sub>x</sub>、MoSi、SiC等のSi化合物、CaF<sub>2</sub>、LiF、MgF<sub>2</sub>等のフッ素化合物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが挙げられる。膜厚としては、数nm～数十nmが好ましく、10nm程度にすることがより好ましい。

【0024】このように保護膜をフォトマスクの最上面に配置することで、エキシマレーザ光が大気中の酸素を

分解して生じるオゾンと、ハーフトーン位相シフト膜との反応を完全に阻止し、これによりハーフトーン位相シフトマスクの透過率および位相差の制御性および安定性が向上し、良好なパターン形成が可能となった。

【0025】本実施形態では、開口部にも保護膜を形成するが、開口部とハーフトーン位相シフト膜領域との位相差および透過率差には変化は生じない。

#### 【0026】実施形態2

図2に、半透明なハーフトーン位相シフト膜上にのみ保護膜を形成する場合のフォトマスクの製造工程図を示す。まず、石英などからなるガラス基板(10)上に、CrN等からなる半透明なハーフトーン位相シフト膜(20)を、スパッタにより例えば厚さ100nmに成膜する(図2(a))。成膜は、スパッタの他に、CVD、メッキ法、塗布法などによって行うことができる。次に、その上層に、紫外真空領域において高い透過率を有する化学的に安定な保護膜SiO<sub>2</sub>(50)を、上記と同様な方法によって位相が大きく変動しない厚さ、例えば10nmに成膜する(図2(b))。次いで、その上層に電子線露光用フォトレジスト(40)を塗布する(図2(c))。続いて、このフォトレジストをパターンニングし、レジストパターン(41)を形成する(図2(d))。このレジストパターンをマスクとして下層の保護膜および半透明なハーフトーン位相シフト膜をドライエッチング又はウェットエッチングにより食刻する(図2(e))。最後に、レジストパターン(41)を酸素によるアッシング等により剥離する(図2(f))。

【0027】このように保護膜をハーフトーン位相シフト膜の最上面に配置することで、エキシマレーザ光が大気中の酸素を分解して生じるオゾンと、ハーフトーン位相シフト膜との反応を抑制し、これによりハーフトーン位相シフトマスクの透過率および位相差の制御性および安定性が向上し、良好なパターン形成が可能となった。

#### 【0028】実施形態3

図3に、半透明なハーフトーン位相シフト膜が2層構造を有し且つその表面層が化学的に安定で基板側の層が化学的に不安定な層構造のハーフトーン位相シフトマスクの製造工程図を示す。まず、石英などからなるガラス基板(10)上に、主として位相差制御用の化学的に不安定な半透明なハーフトーン位相シフト膜(20)を所望の位相差を得る膜厚、例えば100nmになるようにスパッタによって成膜する(図3(a))。成膜は、スパッタの他に、CVD、メッキ法、塗布法などによって行うことができる。このハーフトーン位相シフト膜上に、オゾンに対して安定な材料であるCr、W等からなる安定な透過率調整用薄膜(21)を、所望の透過率を得る膜厚例えば15nmになるようにスパッタによって成膜する(図3(b))。成膜は、スパッタの他に、CVD、メッキ法、塗布法などによって行うことができる。

この透過率調整用薄膜は若干の位相差制御性を有し、また酸などの洗浄の耐性を向上させる。さらにその上層に電子線露光用フォトレジスト(40)を塗布する(図3(c))。続いてこのフォトレジストをパターンニングし、レジストパターン(41)を形成する(図3(d))。このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング又はウェットエッチングにより前記2層の薄膜を食刻し、次いでレジストパターン(41)を酸素によるアッシング等により剥離する(図3(e))。

【0029】このように、従来用いられてきた多層型のハーフトーン位相シフト膜の製造プロセスとほぼ同様な方法によって、安定な薄膜を上層に、不安定な薄膜を下層に配置することで、エキシマレーザ光が大気中の酸素を分解して生成するオゾンと、ハーフトーン位相シフト膜との反応が抑制され、透過率および位相差が安定なハーフトーン位相シフトマスクを作製することができた。

【0030】本実施形態では、安定な薄膜として透過率制御用薄膜を用いたが、例えば位相制御用の薄膜など他の薄膜であってもよく、さらに他の安定な薄膜を積層してもよい。表面層が安定な薄膜であれば、本発明のハーフトーン位相シフト膜は2層構造に限られず多層構造であってもよい。

#### 【0031】実施形態4

図4に、半透明なハーフトーン位相シフト膜が2層構造を有し且つその両層とも化学的に不安定な材質からなるハーフトーン位相シフトマスクの製造工程図を示す。まず、石英などからなるガラス基板(10)上に、位相差制御用位相シフト膜(62)を所定の方法により成膜する(図4(a))。この上層に透過率制御用ハーフトーン薄膜(61)を所定の方法で成膜する(図4(b))。なお、これら工程の順序は逆になっても差し支えない。これらは所望の位相差および透過率が得られる膜厚になるようにスパッタ、CVD、メッキ法または塗布法などによって成膜する。さらにその上層に、紫外真空領域において高い透過率を有する化学的に安定な保護膜であるSiO<sub>2</sub>膜(50)を、位相が大きく変化しないように薄く、例えば10nmにスパッタ等により成膜する(図4(c))。次に、その上層に電子線露光用フォトレジスト(40)を塗布する(図4(d))。続いて、このフォトレジストをパターンニングし、レジストパターン(41)を形成する(図4(e))。このレジストパターンをマスクとしてドライエッチング又はウェットエッチングにより、前記3層の薄膜を食刻し、次いでレジストパターン(41)を酸素によるアッシング等により剥離する(図4(f))。

【0032】このように、2層型のハーフトーン位相シフト膜の両層ともオゾンに対して不安定な材料からなる場合は、その上層に安定な薄膜(保護膜)を追加成膜することで、エキシマレーザ光が大気中の酸素を分解して生成するオゾンとの反応が抑制され、透過率および位相

差が安定なハーフトーン位相シフトマスクを作製することができた。

【0033】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、製作したハーフトーン位相シフトマスクの上層全体に、あるいはハーフトーン位相シフト膜領域の上層部分に保護膜を形成することによって、エキシマレーザ光が大気中の酸素を分解して生成するオゾンとの反応を完全に阻止あるいは抑制することができた。

【0034】また、多層型のハーフトーン位相シフト膜を有するフォトマスクの場合には、安定な薄膜をその上層に配置することによって、オゾンとの反応を抑制することができた。

【0035】さらに、多層型のハーフトーン位相シフト膜が全て化学的に不安定な薄膜からなる場合は、その上層に前記と同様に保護膜を形成することによって、オゾンとの反応を完全に阻止あるいは抑制することができた。

【0036】以上の結果、ハーフトーン位相シフト膜の透過率および位相差が変動する要因が除去され、これにより露光プロセスにおける焦点深度低下が軽減され、良好な微細パターンの形成が可能になった。また、ハーフトーン位相シフト膜の耐久性が向上し、フォトマスクの寿命を向上させることができた。

【0037】また、保護層に、ハーフトーン位相シフト

膜との密着性が非常に良好な材料を用いることによって、フォトマスクパターン上に堆積しデバイスの欠陥要因となる塵を取り除く洗浄工程における、洗浄耐性および耐薬品性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトマスクの製造工程図である。

【図2】本発明のフォトマスクの製造工程図である。

【図3】本発明のフォトマスクの製造工程図である。

【図4】本発明のフォトマスクの製造工程図である。

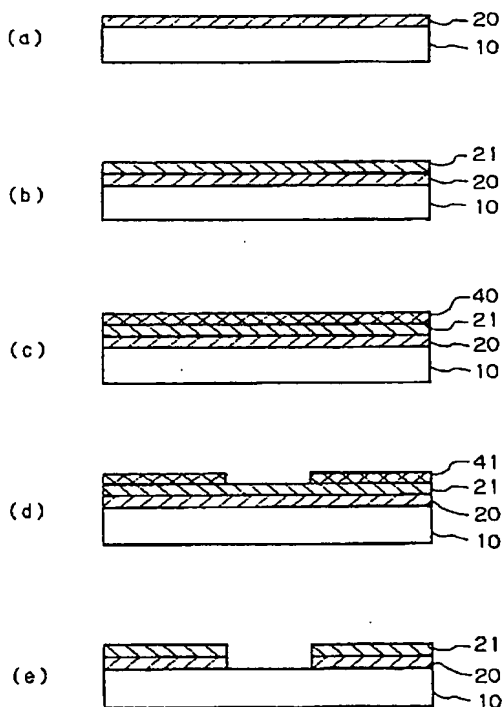
【図5】従来の単層型ハーフトーン位相シフトマスクの断面図である。

【図6】従来の多層型ハーフトーン位相シフトマスクの断面図である。

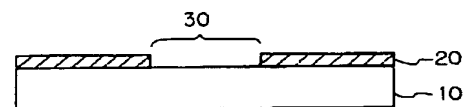
【符号の説明】

- 10 ガラス基板
- 20 半透明なハーフトーン位相シフト膜
- 21 安定な透過率調整用薄膜
- 30 開口部
- 40 電子線露光用フォトレジスト
- 41 電子線露光用フォトレジストパターン
- 50 保護膜
- 61 透過率制御用ハーフトーン薄膜
- 62 位相制御用位相シフト膜

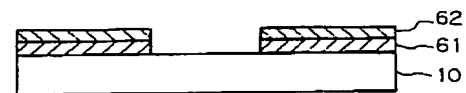
【図3】



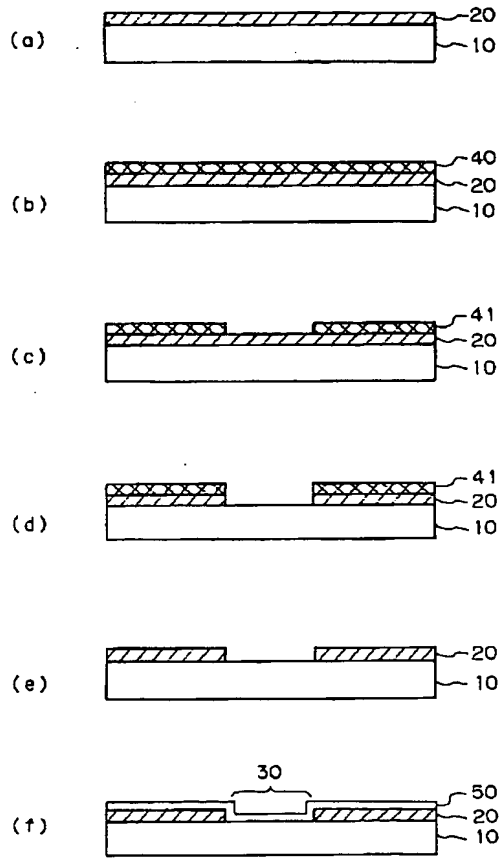
【図5】



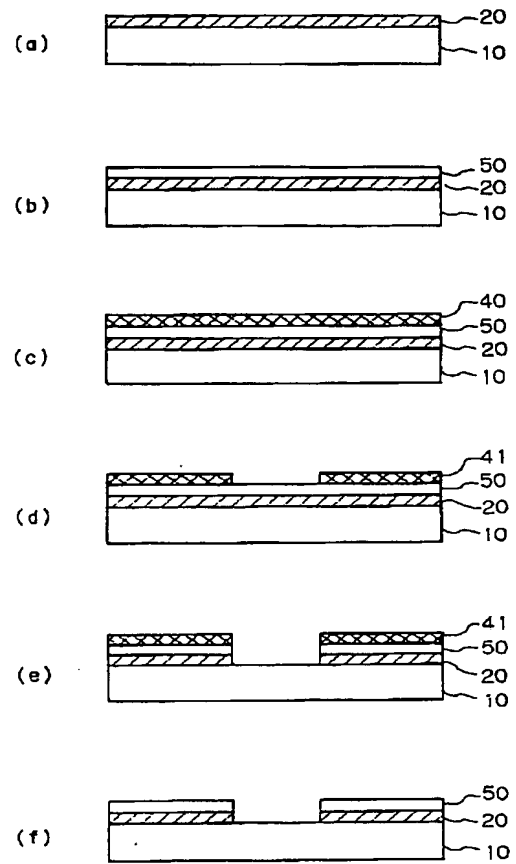
【図6】



【図 1】



【図 2】



【図 4】

